



UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA

Nombre de la Carrera

INGENIERÍA AMBIENTAL

Denominación del Título a obtener

INGENIERO AMBIENTAL

Título del Proyecto de Investigación

**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE AGUAS
RESIDUALES HOSPITALARIAS MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

Víctor Hugo Cortez González

Autor

PhD. Luis Ramón Bravo Sánchez

Director del Proyecto

PUYO-ECUADOR

2018

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y alcanzar una más de mis metas.

A la Universidad Estatal Amazónica y a cada uno de mis profesores, por todo lo aprendido a lo largo de estos años, por ayudarme a crecer no solo como profesional, sino como persona con valores y principios.

A mi Tutor, Luis Bravo, por darme la oportunidad de ser dirigido por sus conocimientos, especialmente me ha brindado su confianza y apoyo, así como también sus consejos, no solo como maestro sino como amigo.

Al Prof. Joan Rodríguez, por brindarme su apoyo con la investigación y recibirme con los brazos abiertos en los Laboratorios de la Universidad Técnica de Manabí.

A Luis, Dennis, María Elena, Michael, Eddy y José Miguel, por todo el apoyo brindado en el Laboratorio para ayudarme a definir esta investigación.

A Andi Dixon, por ser un buen compañero y amigo, en especial por darme una mano en el desarrollo de mi proyecto.

A mis Abuelitos Olenca Mesías y Antonio González, por todo el amor y fortaleza en especial por ser mi compañía desde que nací. Los amo.

A Fanny Cando, por ser una amiga incondicional, estar siempre pendiente de mi bienestar dentro y fuera de la universidad.

A Lady, por todo el cariño que me das y por ser siempre mi apoyo en esta importante etapa de mi vida.

Gracias por aceptarme y por compartir estas experiencias conmigo. A toda mi familia y amigos. A mis amigos Carlos, Valeria, Wendy, Jessica por alegrarme el día siempre.

Gracias Totales.

DEDICATORIA

A mi madre *Flor González* por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad;
por todo el amor y esfuerzo para ser mejor cada día. Me formo con reglas y ciertas
libertades, pero al final de cuentas, me motivo con constancia para alcanzar mis anhelos.

Gracias mamá.

Víctor Cortez

RESÚMEN

Se valoró el empleo de un tratamiento no convencional para la eliminación de los contaminantes emergentes: ibuprofeno y diclofenaco, en aguas residuales hospitalarias a través de dos tipos de procesos de oxidación avanzada; el primero de ellos, utilizando fotocatalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno y el segundo fotocatalisis heterogénea en presencia de TiO_2 , peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta. La fotodegradación en condiciones homogéneas provocó la eliminación casi completa de diclofenaco (95,19 %) y de forma parcial de ibuprofeno (32,45 %), en disoluciones acuosas separadas y concentraciones cercanas a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La fotocatalisis heterogénea permitió mejorar de manera significativa la desintegración química de ibuprofeno, sin embargo, para diclofenaco el incremento no fue importante (2 %). La degradación simultánea de ambos fármacos a la relación entre ibuprofeno y diclofenaco de 1:10, en un medio homogéneo, permitió descomponerlos hasta niveles inferiores a los considerados como peligrosos. Finalmente, se determinó que la fotocatalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno fue adecuada para la eliminación eficiente de los contaminantes emergentes en las aguas residuales, a más bajo costo que en situación de catálisis heterogénea con TiO_2 .

PALABRAS CLAVES

Oxidación avanzada, fotocatalisis, ibuprofeno, diclofenaco, contaminantes emergentes

ABSTRACT

The use of a non-conventional treatment for the elimination of emerging pollutants: ibuprofen and diclofenac in hospital wastewater through two kinds of advanced oxidation processes, was evaluated. The first one used homogeneous photo catalysis with ultraviolet radiation and hydrogen peroxide and the second one heterogeneous photo catalysis in the presence of TiO₂, hydrogen peroxide and ultraviolet light. Photo degradation under homogeneous conditions led to the almost complete elimination of diclofenac (95.19%) and partially of ibuprofen (32.45%), in separate aqueous solutions and concentrations close to 10 µg·L⁻¹. The heterogeneous photo catalysis allowed to significantly improve the chemical disintegration of ibuprofen, however, for diclofenac the increase was not important (2%). The simultaneous degradation of both drugs at the ratio between ibuprofen and diclofenac of 1:10, in a homogeneous medium, allowed to decompose them to levels lower than those considered as dangerous. Finally, it was determined that homogeneous photo catalysis with ultraviolet radiation and hydrogen peroxide was adequate for the efficient elimination of emerging pollutants in wastewater, at lower cost than in a situation of heterogeneous catalysis with TiO₂.

PALABRAS CLAVES

Advanced oxidation, photo catalysis, ibuprofen, diclofenac, emerging contaminants

ÍNDICE

CAPÍTULO I.	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y SU JUSTIFICACIÓN	1
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	3
1.3. OBJETIVOS: GENERAL Y ESPECÍFICOS	3
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO II.	4
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN	4
2.1. DEMANDA DE MEDICAMENTOS Y AGUA POR SERVICIOS MÉDICOS Y HOSPITALARIOS EN PASTAZA	4
2.2. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	4
2.3. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES	5
2.4. FÁRMACOS MÁS UTILIZADOS QUE PUEDEN SER CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES	7
2.4.1. DEFINICIÓN Y PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE IBUPROFENO Y DICLOFENACO.....	7
2.5. REGULACIÓN DE DOSIS DE DICLOFENACO E IBUPROFENO EN EL AGUA	8
2.6. CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS. EXPERIENCIAS PREVIAS DE EMPLEO DE TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA SU ELIMINACIÓN.....	8
2.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	10
2.7.1 PROCESOS FOTOQUÍMICOS POR ACCIÓN UV/ H ₂ O ₂	11
2.7.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	11
2.8. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE EVALUACIÓN Y ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO E IBUPROFENO	12
2.8.1. CROMATOGRAFÍA	12
2.8.2. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (CLAE).....	12
CAPÍTULO III.	14
3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	14
3.1. LOCALIZACIÓN.....	14
3.2. TIPO DE INVESTIGACIÓN	14
3.3. MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN	14

3.4. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	14
3.4.1. EQUIPOS, MATERIALES, UTENSILIOS, PATRONES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS	14
3.4.2. TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE DICLOFENACO E IBUPROFENO EN AGUAS POR CROMATOGRFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC).....	15
3.4.3. PROCESOS OXIDATIVOS AVANZADOS. TRATAMIENTOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS	15
3.4.3.1. DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO E IBUPROFENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON H ₂ O ₂ /UV	16
3.4.3.2. DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO E IBUPROFENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	16
3.4.3.3. DEGRADACIÓN DE LAS MEZCLAS DE DICLOFENACO E IBUPROFENO, EN PROPORCIÓN 1:10, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON H ₂ O ₂ /UV	16
CAPÍTULO IV.....	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
4.1. CUANTIFICACIÓN DE IBUPROFENO Y DICLOFENACO EN AGUAS MEDIANTE CROMATOGRFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC).....	18
4.2. ESTUDIO DE FOTODEGRADACIÓN DE IBUPROFENO.....	19
4.2.1. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H ₂ O ₂)	19
4.2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂).....	20
4.3. ESTUDIO DE FOTODEGRADACIÓN DE DICLOFENACO.....	21
4.3.1. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H ₂ O ₂)	21
4.3.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂).....	23
4.4. ESTUDIO DE FOTODEGRADACIÓN DE MEZCLAS DE DICLOFENACO E IBUPROFENO FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H ₂ O ₂).....	25
CAPÍTULO V.....	24
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	24
5.1. CONCLUSIONES	24
5.2. RECOMENDACIONES.....	24
CAPÍTULO VI.....	25
6. BIBLIOGRAFÍA	25

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Degradación de ibuprofeno mediante fotocátalisis homogénea (UV/H ₂ O ₂) a partir de la concentración inicial 13,99 mg·L ⁻¹	19
Tabla 2. Degradación de ibuprofeno mediante fotocátalisis heterogénea (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂) a partir de la concentración inicial de 13,99 mg·L ⁻¹ y volumen 6 μL.	21
Tabla 3. Degradación de diclofenaco mediante fotocátalisis homogénea (UV/H ₂ O ₂) a partir de la concentración inicial 9,88 mg·L ⁻¹	22
Tabla 4. Degradación de diclofenaco mediante fotocátalisis heterogénea (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂) a partir de la concentración inicial de 14,06 mg·L ⁻¹ y volumen 6 μL.	23
Tabla 5. Resultados del tratamiento de las mezclas de ibuprofeno y diclofenaco en las condiciones de fotocátalisis homogénea.	25

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Forma estructural del diclofenaco.....	7
Figura 2. Forma estructural del ibuprofeno.....	8
Figura 3. Proceso formación radical hidroxilo. Fuente: (Domènech, 2001).....	10
Figura 4. Esquema del funcionamiento del sistema HPLC (Miyamoto, 2008).....	13
Figura 5. Esquema del reactor UV-C utilizado en los tratamientos mediante procesos oxidativos avanzados. Fuente: (Dias & Palacios , 2018).	16
Figura 6. Cromatogramas de HPLC para diclofenaco (A) e ibuprofeno (B).	18
Figura 7. Variación del porcentaje de degradación de ibuprofeno con el volumen añadido de peróxido de hidrógeno.	19
Figura 8. Cromatogramas superpuestos que representan la degradación de ibuprofeno antes y después del tratamiento con UV/H ₂ O ₂ durante 2 horas.	20
Figura 9. Variación del porcentaje de degradación de ibuprofeno con la masa añadida de	21
Figura 10. Variación porcentual de la degradación de diclofenaco con el volumen añadido de peróxido de hidrógeno en condiciones de catálisis homogénea.	22
Figura 11. Cromatograma que representa la degradación de diclofenaco mediante fotocatalisis homogénea (UV/H ₂ O ₂).	23
Figura 12. Variación del porcentaje de degradación de diclofenaco con la masa añadida de TiO ₂ a las condiciones de catálisis heterogénea.	24
Figura 13. Cromatograma que representa la degradación de diclofenaco mediante fotocatalisis homogénea (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂).....	24

CAPÍTULO I.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y SU JUSTIFICACIÓN

El constante crecimiento poblacional y el progreso de calidad de vida de la ciudad de Puyo conllevan al incremento de procesos industriales y comerciales de cualquier naturaleza, por tanto, la producción de residuos o vertidos de aguas residuales, es cada vez más grande, extendiéndose con ello el interés del rol que tiene la conservación y protección del medio ambiente.

El agua es un recurso natural único, indispensable para la vida humana y la sostenibilidad del medio ambiente, con el transcurso de los años por el incremento poblacional se ha forzado a utilizar alternativas no convencionales por lo tanto se ha hecho de uso inadecuado del recurso agua, utilizando como medio de eliminación de sustancias hospitalarias, industriales y agronómicas.

Se ha ido adoptando progresivamente medidas legislativas para evitar la contaminación química de los cuerpos de agua y los riesgos que se derivan de ella con el fin de mitigar esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando normativas que puedan contribuir a conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos que puedan ocasionar (Alda, 2008).

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen, natural o químico, cuyo pueden estar presentes en el medio ambiente o simplemente por actividades humanas. Muchos de estos en gran parte han pasado inadvertidas ocasionando gran impacto a la cobertura natural con mayor déficit de consecuencias atacando silenciosamente al ambiente. La comunidad científica ha priorizado estudios de los contaminantes químicos farmacéuticos en el medio ambiente con el fin de regular y actualizar las normas legislativas vinculadas con organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) (Bondía, 2014).

La contaminación por desechos fármacos en países más desarrollados está relacionada con el alto índice de venta y consumo de medicamentos, en cuanto a Ecuador aún se dan

los primeros pasos en definitiva al control, detección y eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales (Buenaño & Cevallos, 2018).

Los contaminantes emergentes en las aguas residuales constituyen un problema que se ha puesto de primicia en los últimos años. En cuanto resulta necesario el desarrollo e implementación de tratamientos eficaces para su eliminación, deben diseñarse teniendo en cuenta las condiciones en las que estas sustancias se encuentran en las aguas residuales. Entre estos contaminantes se incluyen pesticidas, fármacos o productos de higiene personal (S. Sanchis, 2016).

Los hospitales, junto a sus funciones beneficiosas, pueden provocar efectos de contaminación no deseados, tanto a nivel interno, sobre los propios trabajadores y pacientes, como hacia el ambiente exterior (Tn relaciones, 2016).

La contaminación hospitalaria hacia el ambiente se origina sobre todo a partir de sus aguas residuales y, dentro de los contaminantes más frecuentes y menos conocidos, están los residuos de productos farmacéuticos empleados en el tratamiento de las diversas enfermedades. Estos residuos de fármacos son considerados como contaminantes emergentes y en la mayoría de los casos no están oficialmente reconocidos como tales, ni controlados por las entidades regulatorias nacionales o internacionales (Gil, soto, a.M, & Gutiérrez, 2012).

En un estudio reciente realizado en el Hospital Básico del IESS de Puyo, se detectaron residuos de fármacos antiinflamatorios no esteroideos como: ibuprofeno y diclofenaco, en concentraciones que pueden ser consideradas como peligrosas, en las aguas residuales sometidas al tratamiento convencional (Buenaño & Cevallos, 2018). Este problema identificado pudiera ser resuelto a través del empleo de alguna tecnología no convencional como los procesos de oxidación avanzados (POA) para la degradación de fármacos (Napoleão D. , 2015).

Los compuestos con estándares de calidad que se propagan como efectos tóxicos en la esfera biológica, pueden impedir la activación de los procesos de degradación como de los simples compuestos biológicamente recalcitrantes por lo tanto estas tecnologías consisten en técnicas convencionales como de separación de fases (adsorción) técnicas de stripping) y métodos que destruyen los contaminantes (oxidación química /reducción) (Andreozzi.R, Vincenzo.C, Amedeo.I, & Raffaele.M, 1999).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se han estudiado y aplicado como alternativa eficiente en la degradación de fomentar los más diversos tipos de contaminantes, causa que

consiguen generar radicales hidroxilos, altamente reactivos y pocos selectivos (Napoleño, y otros, 2015).

Es importante destacar que existen tratamientos fisicoquímicos lo cual se han utilizado para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales utilizando diversos tratamientos de oxidación como (coagulación/flotación, suavización con cal, ozonación, cloración y adsorción con carbón activado granular (CAG), de esta forma se analizó la eliminación de 30 diferentes compuestos farmacéuticos y finalmente no se obtuvo una remoción significativa (90%). De igual manera en otros estudios dentro del análisis la coagulación resultó ineficiente para la eliminación de diclofenaco, carbamazepina e ibuprofeno lo cual posteriormente se encuentra estabilizada la metodología sintetizando las tecnologías y compuestos necesarios para la eliminación de dicho contaminante (García, Gortáres, & Drogui, 2011).

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El tratamiento convencional aplicado a las aguas residuales hospitalarias en el Hospital Básico del IESS de Puyo no permite eliminar los residuos de los antiinflamatorios no esteroideos más utilizados y que se consideran contaminantes emergentes.

1.3. OBJETIVOS: GENERAL Y ESPECÍFICOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

- ✓ Proponer un método de tratamiento no convencional, empleando procesos de oxidación avanzados, para la eliminación de los contaminantes emergentes: ibuprofeno y diclofenaco en aguas residuales hospitalarias.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Evaluar el proceso de oxidación avanzada para la degradación de ibuprofeno y diclofenaco, individual y simultáneamente, mediante fotocatalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno.
- ✓ Valorar el empleo del proceso de oxidación avanzada para la eliminación de los fármacos objeto de estudio, utilizando peróxido de hidrógeno y fotocatalisis heterogénea en presencia de TiO₂ y luz ultravioleta.
- ✓ Evaluar comparativamente la aplicabilidad y eficacia de los procesos oxidativos empleados.

CAPÍTULO II.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1. DEMANDA DE MEDICAMENTOS Y AGUA POR SERVICIOS MÉDICOS Y HOSPITALARIOS EN PASTAZA

La Provincia de Pastaza ha tenido un incremento poblacional en años recientes de aproximadamente de 2000 personas al año por lo tanto se destaca la problemática y gran demanda de insumos tanto de agua como medicamentos, según el último censo realizado se afirma que por cada 100 mujeres existen 101 hombres (INEC, 2010).

En el Cantón Pastaza se encuentran Hospital IESS y el Hospital Básico 17 de Pastaza, asimismo, se registran los Centros de Salud Urbanos de Puyo, El Dorado y Mariscal, pertenecientes al MSP. En particular, se destaca la unidad privada que cuenta con dos Clínicas: Clínica Pastaza, y la Clínica Santa Marianita. Finalmente se indica que los Gobiernos Autónomos Municipal y Provincial cuentan con el Centro Médico del Vicariato Apostólico de Puyo, (IESS, 2014).

El Hospital IESS Puyo, cuenta con una potencial demanda de los servicios de salud, continuamente de la población sobre los 97 000 habitantes y una población de beneficiarios del IESS que tiene alrededor de 58 000 personas; mantiene una capacidad instalada de 26 camas para hospitalización; atención en Emergencia para 99 pacientes por día y en Consulta Externa con un límite máximo de atención de 246 pacientes cada día; hay que señalar que el promedio de atención diario en este servicio es aproximadamente de 237 pacientes. Se realizan un promedio de 71 cirugías mensuales, concluyendo según el análisis de la fuerte demanda de usuarios asociados da como resultado mayores descargas de contaminantes en el agua (IESS, 2014).

2.2. CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes son definidos como nuevos productos químicos que no cuentan con alguna regulación de concentraciones máximas permisibles en agua residual, como consecuencia, los efectos que estos producen en el ambiente y en la salud humana son desconocidos. En particular, cuando se habla de contaminantes emergentes se refiere a fármacos, los cuales llegan al ambiente a través de la excreción humana o animal, la mala disposición de medicamentos sin usar y desechos los industriales. Estos pueden ser encontrados en diferentes factores ambientales como, por ejemplo: agua residual y

sedimentos. Las fuentes más importantes y habituales de la contaminación tienden a ser: hospitales, plantas de tratamiento y desechos domésticos. En términos generales las aguas residuales procedentes de hospitales son una mezcla capaz de llegar a ser de 5 a 15 veces más tóxicas que las aguas residuales domésticas comunes, de igual forma contienen una gran carga de sustancias químicas nocivas para la salud que se presentan en desinfectantes o disolventes de productos farmacéuticos (Ortega Soto & Ramirez Garcia, 2017).

De acuerdo a (Ramos A. , 2013; Ortega Soto & Ramirez Garcia, 2017) los hospitales generan aguas residuales en un intervalo de 100 a 1400 L/cama día.

2.3. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes pueden llegar a ser perceptibles en el medio, con el pasar del tiempo se han desarrollado ciertas técnicas de detección y tratamiento de los mismos, pese a que estas sustancias conllevan como consecuencia, alteraciones ecológicas y problemas en la salud humana (Gavrilescu, 2015). Pueden ser volátiles tanto, persistentes en el aire, agua, suelo, y en sedimentos, inclusive en bajas concentraciones.

Generalmente se los denomina como contaminantes emergentes, a los compuestos que no presentan ningún tipo de regulación, lo cual, posteriormente podrían postularse para regulaciones futuras (Becerril Bravo, 2009). Entre aquellos fármacos se tienen: productos de cuidado personal, derivados de la gasolina, retardantes de llama bromados, antisépticos, aditivos industriales y subproductos de la desinfección del agua.

Finalmente, la caracterización de este grupo de contaminantes, determina que no necesitan estar presentes en el medio ambiente durante mucho tiempo para provocar efectos negativos en el medio, pese a que sus altas tasas de remoción (Becerril Bravo, 2009).

Los contaminantes emergentes se establecen dentro del grupo de mayor preocupación y estudio, durante los últimos años (Barceló, 2008). Principalmente las varias vías de acceso de estas sustancias químicas presentes en el ambiente son: la excreta humana, la supresión de productos expirados y desechos agrícolas (Gil M. e., 2013).

Los estudios anteriormente establecidos estipulan una de las primeras apariciones de estos compuestos emergentes ya que, fue en los años 70s, con la identificación del ácido clofíbrico en aguas residuales de EEUU, sin embargo en la década de los 90s el tema de la presencia de compuestos farmacéuticos en el ambiente ha tomado realce (Barceló, 2008).

En la actualidad existen fármacos con mayor prescripción en la medicina humana como los antiinflamatorios y analgésicos, generalmente el ibuprofeno y el diclofenaco (Hernando, 2006). Asimismo se los matiza, a los antiepilépticos como la carbamacepina, amoxicilina y el sulfametoxazol (Barceló, 2008). De acuerdo a estudios anteriormente experimentados, recalcan que los fármacos más utilizados a nivel mundial son los analgésicos, anti hipertensivos y antimicrobianos (Verlicchi, 2010).

Actualmente, los desechos de medicamentos encabezan una de las problemáticas con mayor preocupación en el mundo. Aquellos compuestos han desarrollado niveles de concentración presentes, con forma de sedimentos, de igual forma, está expuesto a bajos niveles de concentración a los efectos tóxicos (Hernando, 2006). Particularmente la mayor parte de los fármacos llegan al ambiente por parte de la excreta humana, en cuanto, las sustancias activas de los medicamentos son metabolizadas a través del organismo humano, solo hasta cierto punto (Verlicchi, 2010).

Es importante destacar, que el principal efluente de este tipo de compuestos son los hospitales, aunque también se desarrollan en plantas de tratamiento de aguas residuales ya que no cuentan con tratamientos eficientes para este tipo de sustancias, por otra parte, pueden pasar desapercibidas debido a que algunas sustancias contienen concentraciones muy bajas, y no existe una regulación para ellas (Verlicchi, 2010).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales, han sido diseñadas para reducir o eliminar principalmente sustancias como carbono y fósforo, asimismo como organismos microbiológicos, los cuales llegan en concentraciones de mg/L, lo cual las plantas actuales no están preparadas y diseñadas con todo lo necesario, para trabajar con cantidades inferiores al rango establecido.

Los efectos de los contaminantes emergentes son significativos provocando alteraciones en el sistema endocrino, bloqueando las funciones hormonales, aun cuando se encuentran en concentraciones bajas (Daniella, 2015). Anteriormente los antibióticos han sido utilizados por cantidades durante algunas décadas, lo cual ha determinado que su existencia en el medio ambiente está recibiendo mayor atención y preocupación hasta hace poco. Estas razones permiten plantear una evaluación de los riesgos ambientales del efecto que estos compuestos producen (Kümmerer, 2009), por ejemplo, el caso de los peces Medaka, los cuales se encontraban expuestos a diclofenaco a una concentración de 1 µg/L. Dentro del análisis, produce una inducción significativa de tres genes de biomarcadores y la posibilidad de

causar toxicidad celular aguda y efectos carcinogénicos en el tejido del Medaka (Hong, 2007).

2.4. FÁRMACOS MÁS UTILIZADOS QUE PUEDEN SER CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES

2.4.1. DEFINICIÓN Y PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE IBUPROFENO Y DICLOFENACO

El **diclofenaco** es un medicamento inhibidor, indicado para reducir inflamaciones, como los dolores menstruales, por lo tanto, también puede ser usado como analgésico (antidolor) y se encuentra dentro de la familia de antiinflamatorios no esteroideo (AINE). Es utilizado en más de 120 países y existe hace más de 80 años (Daniella, 2015).

Se lo caracteriza como una sal ácida que se presenta en forma de polvo o cristales de color blanco. Es poco soluble en agua y fácilmente soluble en metanol y es fotosensible. Tiene una temperatura de fusión normal entre 156 – 158°C. El valor del logaritmo de su constante de disociación es de 4,15. En disolución acuosa se comporta como un ácido débil (TOXNET, 2012). Su fórmula molecular es $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ y posee una masa molar de 296,15 g/mol. La forma estructural se presenta en la figura 1 (Daniella, 2015).

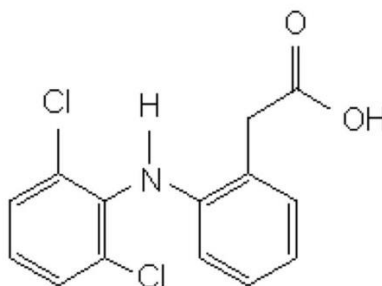


Figura 1. Forma estructural del diclofenaco.

El **Ibuprofeno** es un medicamento inhibidor antiinflamatorio no esteroideo (AINE), posee propiedades analgésicas y antipiréticas similar en potencia a la aspirina, aunque menos potente que el naproxeno y la indometacina. Es poco soluble en agua y es necesario utilizar etanol para aumentar su solubilidad, como también es foto sensible a la luz. Tiene una temperatura de fusión entre 75-78°C, en disolución acuosa se comporta como ácido débil

(Acofarma, 2001; Bejarano., 2006). Su fórmula molecular es $C_{13}H_{18}O_2$ y posee una masa molar de 206,29 g/mol. La forma estructural se presenta en la figura 2 (Gómez, 2010).

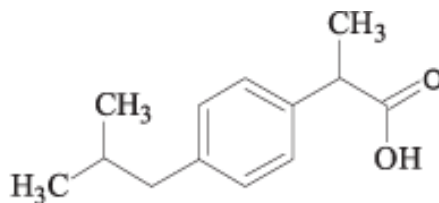


Figura 2. Forma estructural del ibuprofeno.

En el Ecuador estos compuestos son comercializados únicamente bajo prescripciones médicas. Organizaciones de control como la Agencia Nacional de Regulación Control y Vigilancia Sanitaria (ARCSA) los definen como un antiinflamatorio, analgésico y antipirético, y señala que están en el puesto 2 y 3 del fármaco más utilizado en el país (ARCSA, 2016).

2.5. REGULACIÓN DE DOSIS DE DICLOFENACO E IBUPROFENO EN EL AGUA

Es importante destacar, que actualmente no existe una reglamentación que indique una concentración límite del fármaco en las descargas de agua residual, por otra parte tampoco existe un límite permitido dentro de los parámetros de calidad en agua potable; sin embargo, la FDA (Food and Drugs Administration) recomienda que los micro contaminantes, se encuentren por debajo de 1 $\mu\text{g/L}$ en las descargas de agua residual (Siemens, 2008).

2.6. CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS. EXPERIENCIAS PREVIAS DE EMPLEO DE TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA SU ELIMINACIÓN

Las instituciones hospitalarias demandan un gran volumen diario de agua, en dependencia de su tamaño, los servicios que ofrecen y las políticas relativas al cuidado del ambiente, así como factores climáticos, culturales y geográficos (Arias & Fonseca, 2011).

Los medicamentos analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos (AINES), como: ibuprofeno, diclofenaco, ácido acetilsalicílico y paracetamol están entre los más consumidos a nivel mundial (OMS, (2007)). Estos productos farmacéuticos generan residuos en las aguas de vertido que se consideran contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el ambiente, o las posibles consecuencias de los mismos, han pasado en gran medida inadvertidas, causando problemas ambientales y de riesgo para la salud. En la mayoría de los casos son contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Gil, soto, a.M, & Gutiérrez, 2012; Mugs, 2017).

En un estudio reciente realizado en el Hospital Básico del IESS en la ciudad de Puyo, se encontraron concentraciones no recomendadas de algunos AINES, pues a través de los tratamientos convencionales aplicados no se logra una eliminación adecuada de los mismos (Buenaño & Cevallos, 2018) resulta imprescindible, por tanto, el empleo de alguna tecnología de tratamiento no convencional con el fin resolver esta problemática a un relativo bajo costo económico, energético y ambiental (Gil, soto, a.M, & Gutiérrez, 2012).

“En la sociedad moderna, la calidad 'natural' del agua se ve muchas veces drásticamente alterada debido al ingreso de contaminantes de origen antropogénico, provenientes desde fuentes puntuales y difusas” (DEBELS, 1998).

(Rodríguez y Morales, 1998) mencionan que la contaminación del agua ha alcanzado elevadas dimensiones que explican el deterioro de la calidad de los cuerpos agua, la poca importancia que se ha dado a este problema se refleja en el mínimo marco de regulación y su amplio incumplimiento, lo que ha permitido a los agentes contaminadores del agua maximizar sus externalidades negativas descargando sus desechos o sus aguas residuales o negras, bajo el supuesto que la capacidad de asimilación o desintegración de estos es infinita.

De tal manera que este recurso no renovable indispensable para la vida se ha visto amenazado principalmente por las descargas industriales que contienen grandes cantidades de metales pesados, ocasionando amplios daños en el ecosistema.

El problema fundamental que plantea los metales pesados es que la mayoría de ellos son pilares esenciales de la industria y se han utilizado desde siglos, por lo que es indudable que sería difícil aminorar su empleo y por ende su impacto en el ecosistema. Para las industrias los metales pesados son importantes e irremplazables, ignorando el perjuicio que dichos metales ocasionan sobre la salud humana y el equilibrio de los sistemas ambientales.

2.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA), se determinan como una alternativa eficiente, para la degradación de diversos contaminantes, ya que estos procesos, además de ser versátiles en el campo, son capaces de promover la mineralización de varios compuestos orgánicos (Napoleão D. C., 2011).

El uso de los POA surge como una tecnología capaz de eliminar incluso micro-contaminantes persistentes en los efluentes acuosos (USEPA, 2001). Los POA son vistos como una tecnología prometedora capaz de actuar de manera eficiente sobre las más diversas clases de compuestos orgánicos y ha sido empleada en el tratamiento de residuos de productos farmacéuticos en aguas provenientes de plantas de tratamiento (Liu P. Z., 2013). Los POA son caracterizados por la generación de radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) y por el potencial de transformación de una amplia gama de moléculas orgánicas en compuestos no nocivos como CO_2 , y H_2O . Dentro de algunos tipos de POA se encuentran la degradación foto catalítica homogénea y heterogénea. Los procesos homogéneos emplean ozono y peróxido de hidrógeno para la descomposición catalítica en un medio ácido y en presencia de iones ferrosos (reacción de Fenton y Foto-Fenton) y los heterogéneos involucran reacciones de oxidación reducción inducidas por la radiación ultravioleta en la superficie de catalizadores como: TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS y BiO_3 (Hofmann, 2007).

Los radicales $\text{OH}\cdot$ optan a generarse por medio de fuentes fotoquímicas usando como la luz solar (ultravioleta, visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o xenón). Los radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) pueden formarse a partir del oxígeno, del peróxido de hidrógeno o solo a partir del agua. Una vez formado el radical hidroxilo, cuando reacciona se reduce a agua (Domènech, 2001).

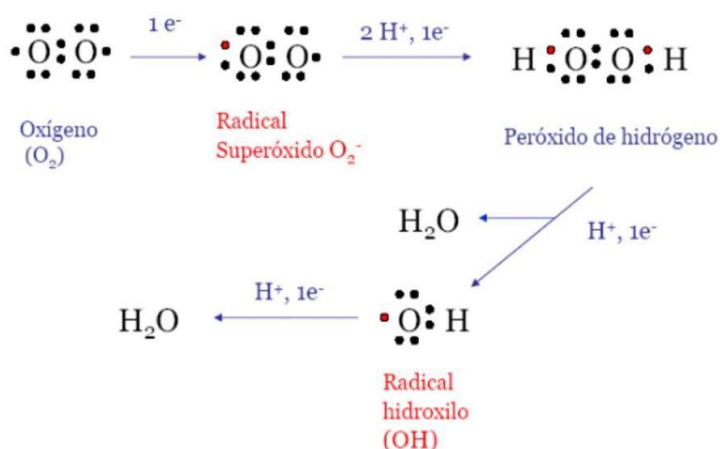


Figura 3. Proceso formación radical hidroxilo. Fuente: (Domènech, 2001).

Los radicales OH• Son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos por la captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (Ecuación 1), pese a, que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxi-radicales (Ecuación 2) de esta manera adopta a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando la mineralización completa de la materia orgánica en algunos casos (Clemente, 2008).



2.7.1 PROCESOS FOTOQUÍMICOS POR ACCIÓN UV/ H₂O₂

Generalmente los (POA) basados en este tipo de reacción, se encuentran entre los más empleados para la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes y se estima que eliminan productos pesticidas, en particular, compuestos como el benceno, al igual que fármacos en diversos sistemas (Zhang, 2015). La principal ventaja de este proceso, es el hecho de no formar lodos durante el tratamiento (Jerič, 2013).

En términos generales, los procesos con adición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), se basan en el rápido consumo del reactivo durante el proceso, lo cual es importante emplear una adición sucesiva que garantice una mejor mineralización de materia orgánica y la degradación de compuestos de interés (Tiburtius, 2009).

2.7.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La Fotocatálisis heterogénea resulta ser una técnica eficiente e innovadora, ha despertado mayor interés dentro de la comunidad científica, al ser aplicada para la eliminación de compuestos contaminantes orgánicos e inorgánicos (Ramos M. , 2017).

La fotocatálisis se presenta cuando se produce una transferencia de energía en una molécula excitada foto químicamente a un aceptor, para formar especies activas. Principalmente para este proceso se usan foto sensibilizadores que permanecen en suspensión, estos sensibilizadores conocidos como catalizadores son compuestos inorgánicos, entre ellos Fe³⁺, nitratos, nitritos, TiO₂, y ZnO, de la misma manera que actúan absorbiendo radiación ultravioleta y producen especies reactivas como el hidroxilo (HO•), etc. Estos compuestos son capaces de descomponer compuestos orgánicos rápidamente, incluso hasta su desmineralización total (Peñuela, 2016).

2.8. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE EVALUACIÓN Y ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO E IBUPROFENO

Para poder evaluar la eficacia de cualquier tratamiento encaminado a la eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales, resulta imprescindible disponer de un método de análisis específico y suficientemente sensible, y la técnica de análisis más empleada con estos fines es la cromatografía líquida de alta eficacia (Rodríguez, 2013).

Existen diferentes técnicas para la degradación de este tipo de fármaco en matrices acuosas, entre las más destacadas están las biológicas, las fisicoquímicas y los procesos de oxidación avanzada (POA) (Napoleão D. e., 2015).

La degradación de diclofenaco e ibuprofeno por métodos biológicos, cuenta con baja eficiencia debido a que estos fármacos son moléculas poco biodegradables, principalmente en bajas tasas de eliminación total de la molécula durante el tratamiento biológico de aguas residuales (Yazmin, 2015).

2.8.1. CROMATOGRAFÍA

La cromatografía esencialmente se la define como la separación de los componentes de una muestra, los cuales se distribuyen en dos fases, la variación de velocidad que se establece resulta como consecuencia, al ser arrastrados por una fase móvil, entre de una fase estacionaria (Sharapin, 2000). Es un método analítico multifunción capaz de separar, cuantificar e identificar sustancias químicas. Fue definido el término por primera vez en el año de 1906, por el botánico Mikhael Semenovich Tswett (GUIMARÃES, 1993).

2.8.2. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (CLAE)

La cromatografía líquida se la denomina como una técnica de separación de alta eficacia que, en menos de treinta años, pasó a ser uno de los métodos analíticos más utilizados para fines cualitativos y cuantitativos. Este crecimiento se desarrolla por su adaptabilidad para determinaciones cuantitativas, adopta la posibilidad de separar especies no volátiles y térmicamente inestables, eficientemente para aplicaciones en determinaciones ambientales (Collins, 2009; Zaidan, 2015).

El instrumento consta de una fase estacionaria no polar (columna) y una fase móvil. Principalmente la fase estacionaria es compuesta por sílice, la fase móvil actúa de portador de la muestra y la muestra en disolución, la cual es inyectada en la fase móvil. La disolución se desplaza de acuerdo con las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna, estas interacciones físicas, determinan la separación de los contenidos en la

muestra, que constan de bombas de pistón y del diafragma (bombas, jeringas y bombas de carga rápida), válvulas y el horno de la columna. Los detectores mecánicos del cromatografía incluyen detector UV, finalmente la longitud de onda puede ser fija o variable, el detector de fluorescencia y el detector de índice de refracción y su utilización dependerá de la naturaleza de los compuestos que se deseen determinar (Miyamoto, 2008).

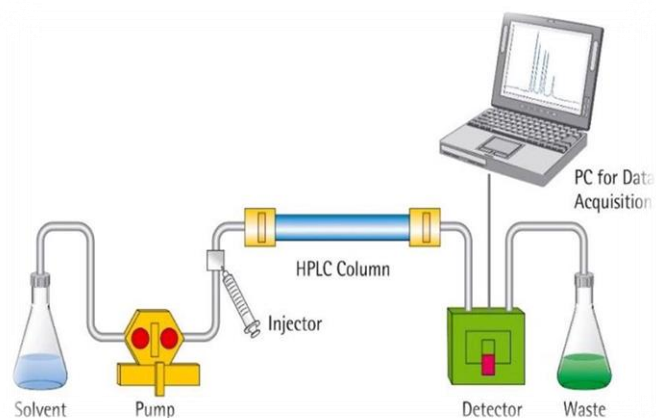


Figura 4. Esquema del funcionamiento del sistema HPLC (Miyamoto, 2008).

CAPÍTULO III.

3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. LOCALIZACIÓN

La investigación se realizó en las instalaciones de la Universidad Estatal Amazónica, ubicada en el kilómetro 2 y medio de la vía Puyo a Tena (Paso Lateral) de la ciudad de Puyo, Pastaza, Ecuador y en el Laboratorio de Análisis Químico, Físico y Biotecnológico del Instituto de Investigaciones de la Universidad Técnica de Manabí, ubicada en la Avenida José María Urbina de la ciudad de Portoviejo, Manabí, Ecuador.

3.2. TIPO DE INVESTIGACIÓN

El presente proyecto será una investigación de tipo aplicada, la cual se fundamentará en la experimentación.

3.3. MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN

Se emplearán métodos cuantitativos que permitirán controlar las variables independientes, se realizarán cálculos numéricos y análisis estadísticos para establecer modelos de comportamiento.

3.4. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

3.4.1. EQUIPOS, MATERIALES, UTENSILIOS, PATRONES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS

- Balanza analítica OHAUS Pioner PA-214. Estados Unidos
- Micropipeta Eppendorf Research Plus 100 – 1000 μ L. Alemania
- Filtros Thermo SCIENTIFIC 44513-PVD de 0,45 μ m. Estados Unidos
- Patrones analíticos de ibuprofeno y diclofenaco. SIGMA ALDRICH, Alemania.
- Espátulas de laboratorio
- Jeringas de 3 mL
- Lámpara de luz UV λ =190-385 nm
- pH-metro ACCUMET AB 150
- Viales con tapa azul y negra target DP USA C 4000-1 Nacional Scientific, 1,5mL
- Cristalería común de laboratorio, incluido material volumétrico y cajas Petri
- Agua Ultrapura (Milli-Q)
- Metanol HPLC, MERCK. Alemania
- Acetonitrilo HPLC, MERCK. Alemania
- Etanol HPLC, MERCK. Alemania
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)
- Dióxido de titanio (TiO₂)
- Sulfato de hierro II (FeSO₄)
- Instrumento para HPLC, THERMO SCIENTIFIC ACCELA

3.4.2. TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE DICLOFENACO E IBUPROFENO EN AGUAS POR CROMATOGRFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC)

Se utilizó una columna de HPLC C18 para cromatografía en fase inversa de longitud de 100 mm, diámetro interno 4,6 mm y tamaño de partícula 5 µm. La fase móvil estuvo compuesta de acetonitrilo y agua, en una razón de 65:35, respectivamente; el agua en la fase móvil estaba acidificada con ácido acético al 10% hasta pH de 3 para lograr una adecuada supresión iónica. El flujo de fase móvil fue de 900 µL/min y las longitudes de onda de detección se programaron a 285nm para diclofenaco y 264 nm para ibuprofeno. La temperatura de la columna se ajustó a 25 °C. Para la detección se empleó un detector UV- vis. multiespectral de arreglo de diodos. El volumen de inyección fue de 10 µL.

Para los cálculos se empleó el método de la curva de calibración, sustituyendo en el modelo matemático obtenido para la recta de regresión (Buenaño & Cevallos, 2018).

$$\text{Diclofenaco} \quad C = \frac{A + 88,381}{8991,9} \quad (3)$$

$$\text{Ibuprofeno} \quad C = \frac{A - 48,522}{808,84} \quad (4)$$

Donde:

C – concentración en mg/L

A – Área de pico en la muestra

3.4.3. PROCESOS OXIDATIVOS AVANZADOS. TRATAMIENTOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

Los experimentos correspondientes a los procesos oxidativos avanzados (POA) se realizaron en un reactor artificial con luz ultravioleta (UV). Se empleó un reactor construido en el propio laboratorio con material de plywood y tres lámparas UV-C de 40w cada una (Figura 5), colocadas en la parte superior. Se ejecutaron tres tipos de tratamiento para ambos fármacos, individualmente y mezclados: el primero, en condiciones homogéneas (H₂O₂/UV), el segundo, también en condiciones homogéneas (Fe²⁺/H₂O₂/UV) y un tercero, heterogéneo utilizando (TiO₂/H₂O₂/UV).

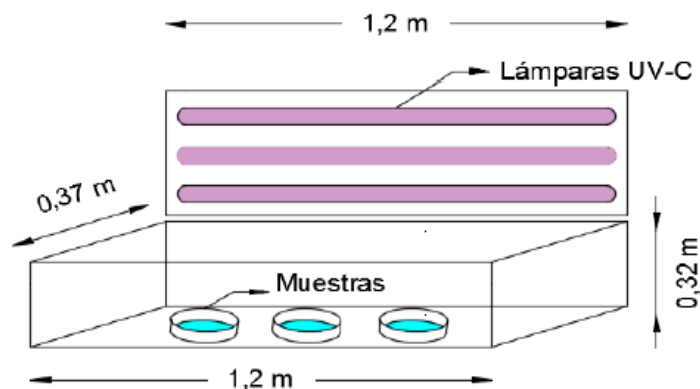


Figura 5. Esquema del reactor UV-C utilizado en los tratamientos mediante procesos oxidativos avanzados. Fuente: (Dias & Palacios , 2018).

3.4.3.1. DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO E IBUPROFENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON H_2O_2/UV

Primeramente, se prepararon disoluciones madre de ambos fármacos por separado de concentración igual a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada uno. Luego se tomaron nueve cajas de Petri para cada fármaco y se colocaron 50 mL de las disoluciones madre en cada una de ellas. Posteriormente se fueron adicionando cantidades ascendentes de peróxido de hidrógeno (2, 4 y 6 μL), con tres réplicas para cada fármaco. El tiempo de exposición a la radiación UV fue de 2 horas. Las muestras filtradas se analizaron mediante la técnica de HPLC descrita, antes y después del POA.

3.4.3.2. DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO E IBUPROFENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON $TiO_2/H_2O_2/UV$

El experimento fue similar al homogéneo, para ambos fármacos, pero empleando TiO_2 como catalizador de la reacción de degradación. Antes de añadir los 50 mL de la disolución de cada contaminante orgánico, en cada caja Petri se situaron 1, 3 y 5 mg de óxido de titanio. El tiempo de exposición fue de 2 horas y las muestras fueron analizadas, luego de una filtración a través de la misma técnica ya descrita.

3.4.3.3. DEGRADACIÓN DE LAS MEZCLAS DE DICLOFENACO E IBUPROFENO, EN PROPORCIÓN 1:10, MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON H_2O_2/UV

Este experimento se llevó a cabo bajo las mismas condiciones descritas en el epígrafe 3.4.3.1. Se escogió la proporción 1:10 (ibuprofeno - diclofenaco) porque esa fue la relación a la cual se hallaban estos contaminantes en las aguas residuales hospitalarias (Buenaño & Cevallos, 2018).

CAPÍTULO IV.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CUANTIFICACIÓN DE IBUPROFENO Y DICLOFENACO EN AGUAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC)

A las condiciones de análisis establecidas, se obtuvieron los cromatogramas representados en la figura 6.

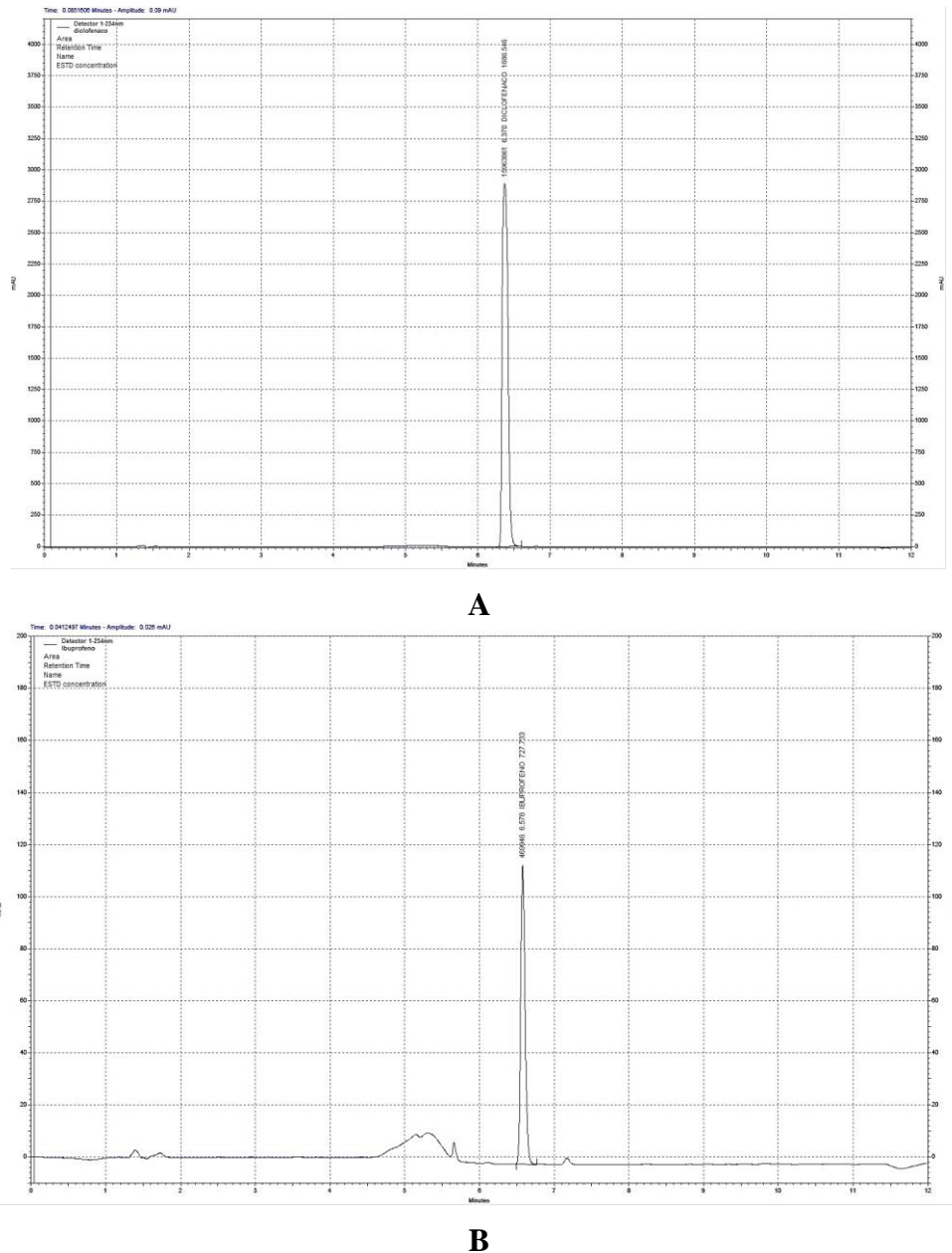


Figura 6. Cromatogramas de HPLC para diclofenaco (A) e ibuprofeno (B).

Fuente: Elaboración propia

No se realizó la validación de la técnica analítica porque ya se había ejecutado en una investigación anterior (Buenaño & Cevallos, 2018).

4.2. ESTUDIO DE FOTODEGRADACIÓN DE IBUPROFENO

4.2.1. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H₂O₂)

En la tabla 1 y figura 8 se puede apreciar la degradación de ibuprofeno a partir de una disolución de concentración inicial 13,99 mg·L⁻¹ y un tiempo de exposición de 2 horas, a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

Tabla 1. Degradación de ibuprofeno mediante fotocátalisis homogénea (UV/H₂O₂) a partir de la concentración inicial 13,99 mg·L⁻¹

Volumen H ₂ O ₂	C (mg·L ⁻¹)	% degradación
2μL H ₂ O ₂ - UV	11,35	18,89
4μL H ₂ O ₂ - UV	9,733	30,43
6μL H ₂ O ₂ - UV	9,450	32,45

Fuente: Elaboración propia

La variación observada respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno resulta significativa (Figura 7); la mayor eficacia de degradación se evidenció para la muestra a la que se había añadido 6μL de H₂O₂, sin embargo, aún se observa alrededor de un 70 % del fármaco sin degradar.

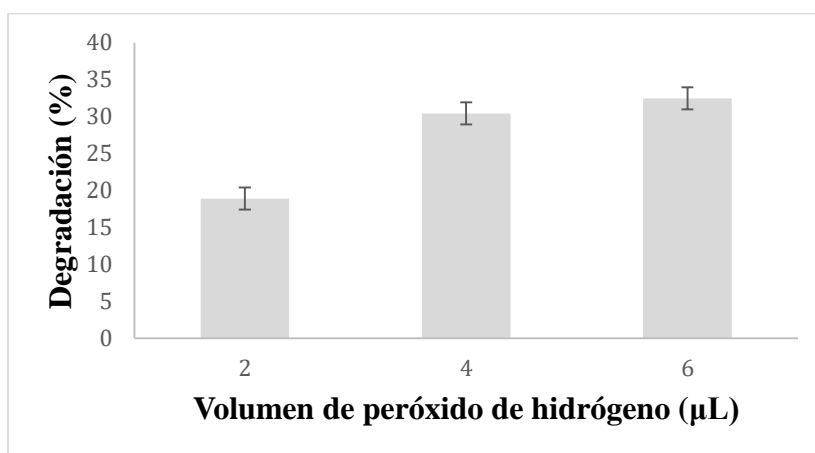


Figura 7. Variación del porcentaje de degradación de ibuprofeno con el volumen añadido de peróxido de hidrógeno.

Fuente: Elaboración propia.

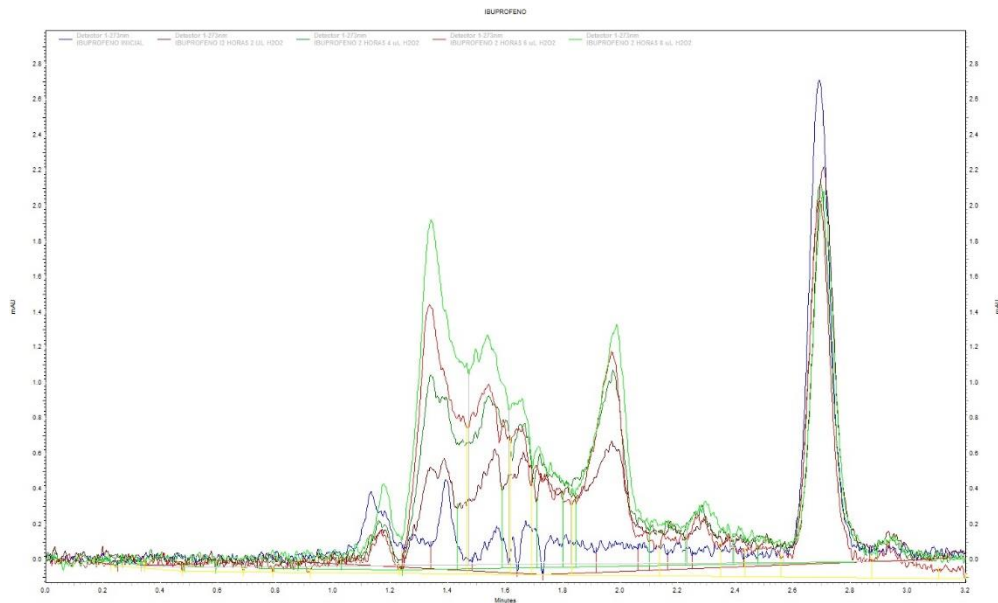


Figura 8. Cromatogramas superpuestos que representan la degradación de ibuprofeno antes y después del tratamiento con UV/H₂O₂ durante 2 horas.

Fuente: Elaboración propia.

4.2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO₂/UV/H₂O₂)

Teniendo en cuenta que la degradación de ibuprofeno en condiciones homogéneas no fue completa, se hizo necesario seleccionar un catalizador como el dióxido de titanio (TiO₂) por su baja toxicidad, su abundancia relativa y por la gran cantidad de investigaciones realizadas relacionadas con su rol como catalizador en la foto degradación de compuestos orgánicos. El TiO₂ absorbe luz en el intervalo ultravioleta del espectro que posee energía suficiente para excitar dicho catalizador, y provoca una reacción que produce pares electrón/hueco, que a su vez promueven una reacción de oxidación - reducción con los contaminantes orgánicos y los degrada a CO₂, agua e iones inorgánicos, debido a que se generan radicales OH• que ayuda a degradar la materia orgánica (J. M. Herrmann, 2005; A.M. FERNANDEZ1, 2008). Para el diseño del experimento se utilizó una concentración inicial de 13,99 mg•L⁻¹; el tiempo de exposición fue de 2 horas al igual que en el experimento anterior; se añadieron 6 μL de peróxido de hidrógeno por ser el volumen que produjo el mayor porcentaje de degradación en condiciones homogéneas y finalmente se añadieron las cantidades de 1, 3 y 5 mg de dióxido de titanio. Los resultados se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Degradación de ibuprofeno mediante fotocátalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) a partir de la concentración inicial de $13,99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y volumen $6 \mu\text{L}$.

Masa de TiO_2	C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% degradación
1 mg	6,170	55,90
3 mg	7,383	47,22
5 mg	9,027	35,48

Fuente: Elaboración propia

En este caso el porcentaje de degradación se incrementó de manera significativa, respecto a la catálisis homogénea, lo que estuvo dado por el efecto del catalizador añadido.

En las condiciones de catálisis heterogénea se evidenció una disminución estadísticamente significativa del porcentaje de degradación (Figura 9), respecto a la masa añadida de catalizador, lo que puede estar dado porque, mientras mayor sea la concentración del catalizador, la turbiedad del agua puede aumentar y eso pudiera impedir que la luz ultravioleta penetre completamente a la disolución. Para cualquier proceso foto catalítico debe buscarse la concentración óptima de catalizador, con el propósito de evitar excesos y asegurar la absorción total de los fotones (González, N., 2013).

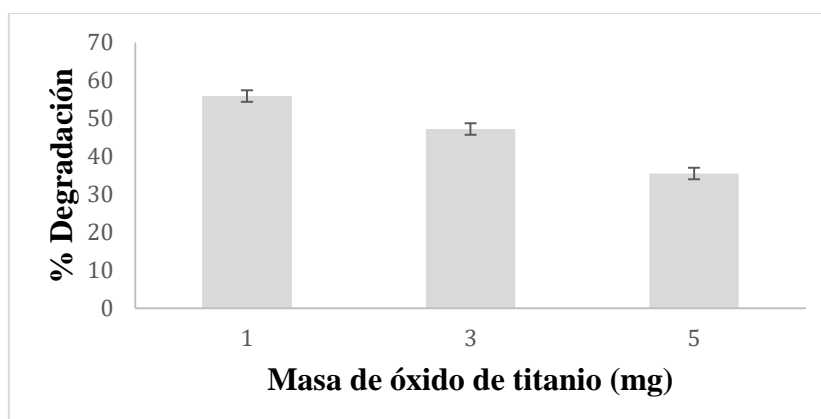


Figura 9. Variación del porcentaje de degradación de ibuprofeno con la masa añadida de TiO_2 .

Fuente: Elaboración propia.

4.3. ESTUDIO DE FOTODEGRADACIÓN DE DICLOFENACO

4.3.1. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)

En la tabla 3 se observa la degradación de diclofenaco a partir de una concentración inicial $9,88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y al igual que para ibuprofeno se empleó un tiempo de exposición 2 horas, a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

Tabla 3. Degradación de diclofenaco mediante fotocatalisis homogénea (UV/H₂O₂) a partir de la concentración inicial 9,88 mg·L⁻¹

Volumen H ₂ O ₂	C (mg·L ⁻¹)	% degradación
2μL H ₂ O ₂ - UV	1,459	85,24
4μL H ₂ O ₂ - UV	0,6780	93,14
6μL H ₂ O ₂ - UV	0,4751	95,19

Fuente: Elaboración propia

De igual manera que para ibuprofeno, la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno añadida produjo una mayor eficiencia en la degradación de diclofenaco en disolución acuosa; en la figura 10 se observa, teniendo en cuenta las barras de error en el gráfico, una variación estadísticamente significativa.

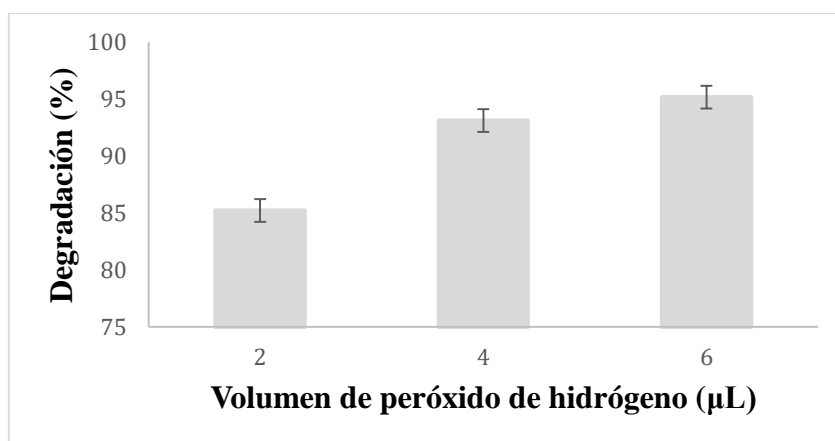


Figura 10. Variación porcentual de la degradación de diclofenaco con el volumen añadido de peróxido de hidrógeno en condiciones de catálisis homogénea.

Fuente: Elaboración propia.

Es importante destacar que a las condiciones de catálisis homogénea y con la máxima cantidad de H₂O₂, solo quedó 4,81 % del fármaco sin degradar.

El cromatograma de la figura 11 se evidencia la aparición de un pico correspondiente a uno de los productos de degradación.

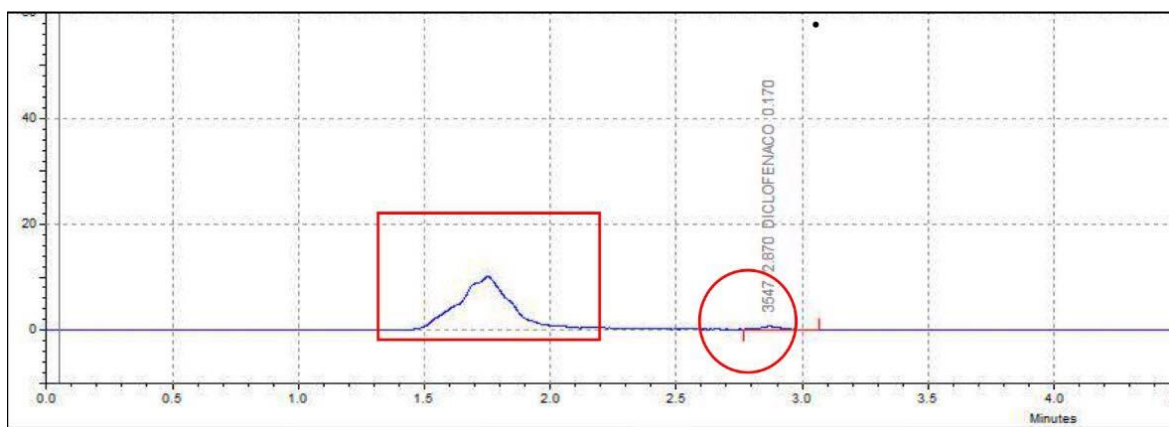


Figura 11. Cromatograma que representa la degradación de diclofenaco mediante fotocátalisis homogénea (UV/H₂O₂).

Fuente: Elaboración propia.

4.3.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO₂/UV/H₂O₂)

La concentración inicial de diclofenaco fue de 14,06 mg·L⁻¹; las condiciones experimentales fueron las mismas descritas para ibuprofeno en el epígrafe 4.2.1. Los resultados se reflejan en la Tabla 4.

Tabla 4. Degradación de diclofenaco mediante fotocátalisis heterogénea (TiO₂/UV/H₂O₂) a partir de la concentración inicial de 14,06 mg·L⁻¹ y volumen 6 μL.

Masa de TiO ₂	C (mg·L ⁻¹)	% degradación
1 mg	0,360	97,44
3 mg	0,397	97,18
5 mg	0,548	96,10

Fuente: Elaboración propia

Aunque se aprecia una ligera disminución del porcentaje de degradación con el incremento de la masa del catalizador, esta no es significativa (Figura 12).

La degradación comprobada fue ligeramente superior a la obtenida bajo las condiciones de catálisis homogénea (aproximadamente 2 %), por lo tanto, el catalizador tuvo un efecto positivo en la degradación del fármaco. Sin embargo, es importante enfatizar en que, para utilizar catálisis heterogénea en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias, en una situación real (a mayor escala), sería necesario invertir en el catalizador y, además, en una operación adicional de filtración que haría más costoso el proceso y no se justificaría económicamente la inversión (Garcés Giraldo, 2004).

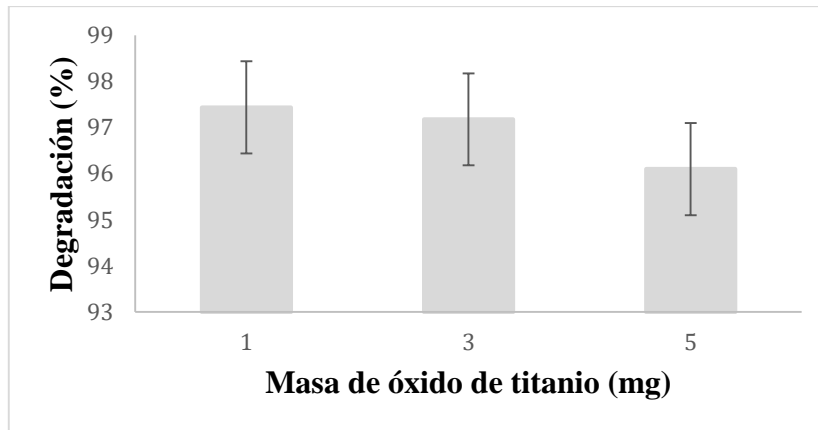


Figura 12. Variación del porcentaje de degradación de diclofenaco con la masa añadida de TiO_2 a las condiciones de catálisis heterogénea.

Fuente: Elaboración propia.

El cromatograma representativo de esta degradación, en el que se aprecian dos picos correspondientes a productos de oxidación, se puede apreciar en la figura 13.

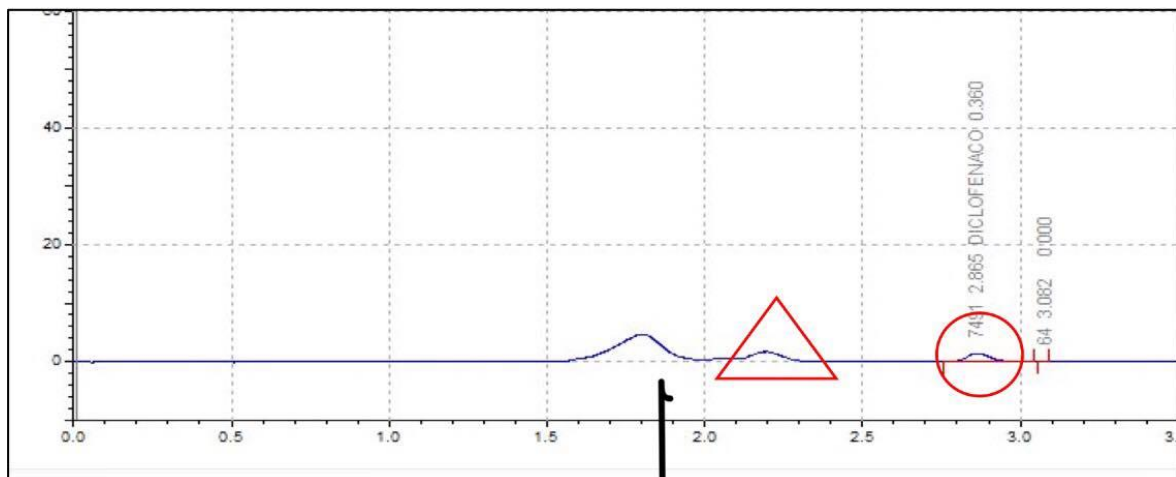


Figura 13. Cromatograma que representa la degradación de diclofenaco mediante fotocatalisis homogénea ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Fuente: Elaboración propia.

Por lo anteriormente dicho, se seleccionó la catálisis homogénea para la foto degradación de diclofenaco.

4.4. ESTUDIO DE FOTODEGRADACIÓN DE MEZCLAS DE DICLOFENACO E IBUPROFENO FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H₂O₂)

Como se explicó en la sección 3.4.3.4. Se emplearon mezclas que conservaran la relación encontrada en las aguas residuales del hospital del IESS de Puyo: una parte de ibuprofeno por cada 10 partes de diclofenaco (Buenaño & Cevallos, 2018). Se empleó fotocátalisis homogénea en presencia de peróxido de hidrógeno y luz UV porque, si bien para ibuprofeno la degradación no fue completa en estas condiciones, en forma aislada, partiendo de una concentración inicial de 10 mg·L⁻¹, su concentración relativa en las aguas es 10 veces inferior a diclofenaco; en cambio, este último fármaco se degradaba casi en su totalidad bajo estas condiciones. Los resultados experimentales de muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados del tratamiento de las mezclas de ibuprofeno y diclofenaco en las condiciones de fotocátalisis homogénea.

Diclofenaco			Ibuprofeno		
Co (mg·L ⁻¹)	Cf (mg·L ⁻¹)	% Degradación	Co (mg·L ⁻¹)	Cf (mg·L ⁻¹)	% Degradación
5,210	0,1788	96,57	0,6100	0,1316	78,42
10,05	0,3307	96,71	1,242	0,4420	64,41
19,88	0,5540	97,21	2,042	0,8710	57,34

Fuente: Elaboración propia

En el caso de diclofenaco, el porcentaje de degradación fue similar al observado para las disoluciones individuales, sin diferencias significativas para las tres concentraciones ensayadas; para ibuprofeno se evidenciaron mayores porcentajes de degradación, sobre todo para la concentración más baja, que correspondió al 78,42 %.

Si se tiene en cuenta que las concentraciones promedio de ibuprofeno encontradas en las aguas residuales del hospital del IESS de la ciudad de Puyo fue de 42 µg·L⁻¹ (Buenaño & Cevallos, 2018), con el porcentaje de degradación encontrado, se lograría reducir el nivel hasta un 21,58 %, lo que representa en términos de concentración, un valor de 9 µg·L⁻¹. Según un estudio reciente (Francielle Tatiana Mathias, 2018) realizado con *Rhamdia quelen* (bagre negro), el ibuprofeno produce nefrotoxicidad a niveles por encima de 10 µg·L⁻¹, por lo que la concentración final, luego de este tratamiento no convencional no resultaría peligrosa.

CAPÍTULO V.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- ✓ El proceso de oxidación avanzada mediante fotocátalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno provocó la degradación casi completa (95,19 %) de diclofenaco y de forma parcial (32,45 %) de ibuprofeno, en disoluciones acuosas separadas y concentraciones cercanas a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- ✓ La fotocátalisis heterogénea en presencia de TiO_2 , peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta, mejoró significativamente la eliminación de ibuprofeno, y en el caso de diclofenaco, de manera discreta.
- ✓ La degradación simultánea de ambos fármacos a la relación entre ibuprofeno y diclofenaco de 1:10, mediante fotocátalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno, permitió descomponerlos hasta niveles inferiores a los considerados como peligrosos.
- ✓ La fotocátalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno es adecuada para la eliminación de los contaminantes emergentes en las aguas residuales, a más bajo costo, pues no sería necesario invertir en el catalizador de TiO_2 y tampoco incluir operaciones posteriores de filtración de las aguas tratadas.

5.2. RECOMENDACIONES

- ✓ Implementar, en el hospital del IESS de Puyo, un tratamiento no convencional utilizando fotocátalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en sus aguas residuales.

CAPÍTULO VI.

6. BIBLIOGRAFÍA

- A.M. FERNANDEZ1, A. G. (2008). Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de TiO₂ y TiO₂-SiO₂ obtenidos por Sol-Gel .
- Acofarma. (2001). Ficha de Datos de Seguridad. *IBUPROFENO.FDS*, 2-4.
- Alda, L. D. (2008). *Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente, Contaminación y calidad química del agua: el problema de los*. Barcelona .
- Andreozzi.R, Vincenzo.C, Amedeo.I, & Raffaele.M. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, Pages 1-9.
- ARCSA. (2016). *Arcsa recomienda no consumir ‘Pink Bikini’ por contener Diclofenaco no declarado*. Obtenido de Available from: <http://www.controlsanitario.gob.ec>.
- Arias, c. A., & Fonseca, a. E. (2011). *Estudio preliminar de la presencia de compuestos emergentes en las aguas residuales del hospital universidad del norte*. Bogota .
- Barceló, D. a. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas*, 24.
- Becerril Bravo, J. (2009). Contaminantes emergentes en el agua . *Tema del mes*.
- Bejarano., D. P. (2006). Ibuprofeno y analgesia. *REVISIÓN CONCISA*, 1- 39 .
- Bondia, D. J. (2014). *Tesis final de Master. Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema*. Valencia, España .
- Buenaño, J., & Cevallos, O. (2018). *PROYECTO DE TITULACION, UNIVRSIDAD ESTATAL AMAZONICA (UEA), ANALISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN LAS AGUAS RESIDUALES DEL HOSPITAL BASICO DEL PUYO IESS. PUYO*.
- Clemente, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles.
- Collins, C. (2009). Os primórdios da cromatografia líquido-líquido. *Scientia Chromatographica*, 1(3).
- Daniella, C. (2015). *AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE FÁRMACOS ORIUNDOS DE DIFERENTES ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO*, 105.
- De la Cruz, N. (2013). *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante POA*. Barcelona.
- DEBELS, P. (1998). *Características Hidrológicas y Producción Hídrica en: Diagnóstico de la Calidad del Agua del Río Damas, Xª*. Chile: Centro EULA-CHILE.
- Dias , D., & Palacios , M. (2018). *PROYECTO DE TITULACION, UNIVERSIDAD TECNICA DE MANABI (UTM), CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA “DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO MEDIANTE FOTOCATÁLIS EN MATRICES ACUOSAS”*. PORTOVIEJO.

- Domènech, X. W. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, cap: 1.
- Francielle Tatiana Mathias, D. H. (2018). Effects of low concentrations of ibuprofen on freshwater fish *Rhamdia quelen*. En *Environmental Toxicology and Pharmacology Volumen 59* (págs. 105-113). Elsevier.
- Garcés Giraldo, L. E. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1).
- García, G., Gortáres, M., & Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *QuimicaViVa*, 96-98.
- Gavrilescu, M. e. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnology*, 147-156.
- Gil, M. e. (2013). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles. *Producción+limpia*, 7(2).
- Gil, m., soto, a.M, J., & Gutiérrez. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamiento*. Bogota.
- Gómez, S. M. (16 de 09 de 2010). Validación de un método analítico empleando cromatografía líquida de alta eficiencia para la determinación de ibuprofeno en medios biorrelevantes. *Química Nova*, 1794-1799. Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672>
- González, N., D. (2013). *Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en agua mediante procesos de oxidacion avanzada*.
- Granera, C. L. (Enero-Noviembre de 2014). Validación de la Técnica Analítica para la cuantificación de Gabapentina Cápsula de 300 mg. por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR). *Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua*.
- GUIMARÃES, L. a. (1993). Cromatografia líquida de alta eficiência, . En C. COLLINS, G. BRAGA, & BONATO, *PS Introdução a métodos cromatográficos* (págs. 183-238.). Campinas: UNICAMP.
- Hernando, M. e. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*.
- Hofmann, J. F. (2007). Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂. *Appl Catal.*70. 447-451.
- Hong, H. e. (2007). Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR. En *Chemosphere* (págs. 2115-2121).
- IESS. (2014). *Plan Medico funcional 2014*. Puyo.
- INEC. (2010). *FASICULO PROVINCIAL DE PASTAZA*. Quito.
- J. M. Herrmann, a. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. En *Capitulo 10 in Solar Safe Water, Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNR S N°5634)*, (pág. 156). Francia : Université Claude Bernard Lyon1 .
- Jerič, T. e. (2013). Decolorization and mineralization of reactive dyes, by the H₂O₂/UV process with electrochemically produced H₂O₂. *Acta Chimica Slovenica*, 60(3): p. 666-672.

- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 417-434.
- Liu, P. Z. (2013). Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 211-220.
- Miyamoto, K. e. (2008). High-efficiency liquid chromatographic separation utilizing long monolithic silica capillary columns. *Analytical chemistry*, 8741-8750.
- Mugs. (2017). Significativa la contaminación del agua por sustancias emergentes, aun en dosis mínimas. *Mugs Noticias* .
- Napoleão, D. (Enero-Marzo de 2015). Comparative analysis using dipirona degradation process with photo-fenton uv-c light and solar radiation. págs. ISSN: 2223- 4861.
- Napoleão, D. C. (2011). *Avaliação e tratamento dos contaminantes emergentes (ácidoacetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol) utilizando processos oxidativos avançados. [Dissertação de Mestrado], Recife, Universidade Federal de Pernambuco.*
- Napoleão, D. e. (2015). Degradación do contaminante emergente paracetamol empregando processos oxidativos avançados. . *Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)*, 725-734.
- Napoleão, D., Ribeiro da Silva, D., Rodríguez Díaz, J., Benachour, M., Bravo Sánchez, L., & Valdinete da Silva. (2015). ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA DEGRADACIÓN DE DIPIRONA UTILIZANDO EL PROCESO DE FOTO-FENTON CON RADIACIÓN. *Centro Azucar*, 34-36.
- OMS. ((2007)). *Medicamentos esenciales de la OMS*. Ginebra.
- Ortega Soto, H., & Ramirez Garcia, J. J. (2017). *Determinación de ketorolaco en el efluente de una planta de tratadora hospitalaria por medio de muestreo pasivo, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México* . Mexico.
- Peñuela, G. (2016). Destoxificación solar de aguas mediante la fotocatalisis o fotosensibilización. *Revista Facultad de Ingeniería*, 24-28.
- Ramos, M. (2017). Fotocatalisis solar para la degradación de contaminantes: mejora de la actividad del tio2 con luz solar y uso de materiales naturales como fotocatalizadores soportes fotocatalíticos. *Universidad de La Laguna*.
- Rodríguez y Morales. (1998). *La contaminación del agua en la* . Mexico: UAM.
- Rodríguez, R. (2013). Cromatografía en fase reversa.
- S. Sanchis, A. P. (2016). *Tesis. Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas. Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid*. Madrid .
- Sharapin, N. (2000). La Cromatografía . En *Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos* (págs. 159-190). Editorial Convenio Andrés Bello.
- Siemens, J. e. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system. En *Water Research* (págs. 2124-2134). Mexico City–Mezquital Valley: 42(8).
- Tiburcius, E. P. (2009). Degradación de benceno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, 32(8): p. 2058-2063.
- Tn relaciones. (2016). Contaminación hospitalaria. Málaga.
- TOXNET. (19 de Enero de 2012). Recuperado el 23 de Enero de 2018, de Toxicology data network: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~H3m4jy:1>

- USEPA. (2001). Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Process.
- Velasteguí Barreno, J. (2012). *Validación del Método Analítico de Valoración de Amoxicilina en Polvo para Suspensión Oral Fabricado por Betapharma SA Mediante HPLC.*
- Verlicchi, P. e. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* , 416-428 .
- Yazmin, A. (2015). DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO POR EL PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO FENTON CON EL SISTEMA ESCORIA-H₂O₂-LUZ SOLAR in INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO: . *La Referencia*, 93.
- Zaidan, L. (2015). Análise do fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados. *Universidade Federal de Pernambuco*, 250.
- Zhang, R. e. (2015). Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS. *Environmental science & technology*, 49(5): p. 3056-3066.